

PCT/JP03/13494

22.10.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

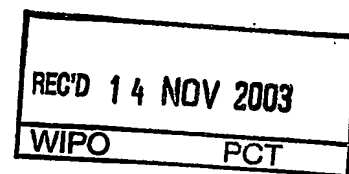
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年10月25日

出願番号
Application Number: 特願2002-311213
[ST. 10/C]: [JP2002-311213]

出願人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

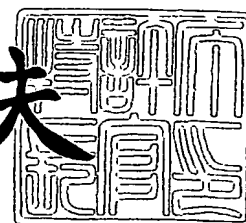


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H140339

【提出日】 平成14年10月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01F 1/053

【発明の名称】 希土類含有合金の製造方法、希土類含有合金、並びに磁歪素子、磁気冷凍作業物質

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父市大字下影森 1 5 0 5 番地 昭和電工株式会社内

【氏名】 中島 健一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704938

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 希土類含有合金の製造方法、希土類含有合金、並びに磁歪素子、磁気冷凍作業物質

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $R(T_{1-x}A_x)_{13-y}$ (但し、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd、Luから選択される少なくとも1種、TはFe、Co、Ni、Mn、Pt、Pdから選択される少なくとも1種、AはAl、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn、Sbから選択される少なくとも1種、 $0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 $-1 \leq y \leq 1$) で表される希土類含有合金の製造方法において、

合金原料を1200～1800℃の温度で溶解する溶解工程と、該工程により得られた溶湯を急冷凝固し、希土類含有合金を生成する凝固工程とを有すると共に、

前記凝固工程における冷却速度を、少なくとも溶湯の温度から900℃までの範囲内では10²～10⁴℃/秒とすることを特徴とする希土類含有合金の製造方法。

【請求項2】 前記溶解工程において、合金原料を0.1～0.2MPaの圧力の不活性ガス雰囲気中で溶解することを特徴とする請求項1に記載の希土類含有合金の製造方法。

【請求項3】 前記凝固工程において、ストリップキャスト法、新遠心鑄造法、遠心鑄造法のうちいずれかの方法により、溶湯を急冷凝固することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の希土類含有合金の製造方法。

【請求項4】 前記凝固工程において、ストリップキャスト法により溶湯を急冷凝固すると共に、該工程後に得られる薄片の厚さを0.1～2.0mmとすることを特徴とする請求項3に記載の希土類含有合金の製造方法。

【請求項5】 前記凝固工程により得られた希土類含有合金を、900～1200℃の温度で熱処理し、 $NaZn_{13}$ 相を生成させる熱処理工程をさらに有することを特徴とする希土類含有合金の製造方法。

【請求項6】 前記熱処理工程において、熱処理時間を1分～200時間と

することを特徴とする請求項 5 に記載の希土類含有合金の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 から請求項 4 までのいずれか 1 項に記載の希土類含有合金の製造方法により製造されたことを特徴とする希土類含有合金。

【請求項 8】 一般式 $R(T_{1-x}A_x)_{13-y}$ (但し、R は La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd、Lu から選択される少なくとも 1 種、T は Fe、Co、Ni、Mn、Pt、Pd から選択される少なくとも 1 種、A は Al、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn、Sb から選択される少なくとも 1 種、 $0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 $-1 \leq y \leq 1$) で表される希土類含有合金において、

希土類金属 R の含有量が相対的に多い R-rich 相と、希土類金属 R の含有量が相対的に少ない R-poor 相とが、 $0.01 \sim 100 \mu m$ の間隔で分散していることを特徴とする希土類含有合金。

【請求項 9】 一般式 $R(T_{1-x}A_x)_{13-y}$ (但し、R は La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd、Lu から選択される少なくとも 1 種、T は Fe、Co、Ni、Mn、Pt、Pd から選択される少なくとも 1 種、A は Al、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn、Sb から選択される少なくとも 1 種、 $0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 $-1 \leq y \leq 1$) で表される希土類含有合金において、

NaZn₁₃ 相の存在比率が 90 vol % 以上であることを特徴とする希土類含有合金。

【請求項 10】 請求項 9 に記載の希土類含有合金を用いて製造されたことを特徴とする磁歪素子。

【請求項 11】 請求項 9 に記載の希土類含有合金を用いて製造されたことを特徴とする磁気冷凍作業物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、希土類含有合金の製造方法、希土類含有合金、並びに磁歪素子、磁気冷凍作業物質に係り、特に、磁歪素子あるいは磁気冷凍作業物質等として好適

に用いられる NaZn_{13} 型希土類含有合金を製造する技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

磁界を印加することにより歪みを発生する磁歪素子は、磁歪センサー、磁歪振動子等として、精密な変位を発生あるいは検知する目的で利用されている。従来、磁歪素子材料としては、 TbFe_2 、 DyFe_2 、 SmFe_2 等の希土類含有金属間化合物が用いられている。しかしながら、これらは変位量が小さい上精密制御が難しく、微小変位の制御を目的とした磁気-変位デバイスに適用することはできなかった。

一方、磁気冷凍機等への応用が可能な磁気冷凍作業物質として、GGG（ガリウム・ガドリニウム・ガーネット）が知られているが、永久磁石程度の磁界では効率が悪い、実用化には到っていない。

【0003】

近年、 NaZn_{13} 相を有する希土類含有合金（以下、「 NaZn_{13} 型希土類含有合金」と称す。）が、高い磁歪や磁気熱量効果を示すことが見出されており、磁歪素子材料や磁気冷凍作業物質等として期待されている。

例えば、 $\text{La}(\text{Fe}_a\text{Si}_{1-a})_{13}$ ($0.84 \leq a \leq 0.88$) は、200 K、4 T 以上で、0.4 % 程度の巨大な磁歪を示すことが報告されている（非特許文献 1 等）。

また、同化合物を水素吸蔵等によって $\text{La}(\text{Fe}_a\text{Si}_{1-a})_{13}\text{H}_b$ ($0.84 \leq a \leq 0.88$ 、 $1.0 \leq b \leq 1.6$) とすると、キュリー温度が制御可能であり、磁気熱量効果が高いレベルで維持できることが報告されている（非特許文献 2 等）。

【0004】

従来、 $\text{La}(\text{Fe}_a\text{Si}_{1-a})_{13}$ ($0.84 \leq a \leq 0.88$) 等の NaZn_{13} 型希土類含有合金は、La、Fe、Si 等の高純度の合金原料を所望の合金組成となるように秤量および混合した後、アーク溶解により熔融し、さらに異相を取り除くため、例えば 1050℃ で 1000 時間にも及ぶ長時間の熱処理を

経て製造されていた（非特許文献2等）。

【0005】

【非特許文献1】

藤田麻哉, 深道和明, 遍歴電子メタ磁性 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物, 「固体物理」, Vol. 37 No. 6 (2002) p. 419-427

【非特許文献2】

藤田麻哉, 藤枝俊, 深道和明, 遍歴電子メタ磁性 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物の巨大な磁気体積および磁気熱量効果, 「まてりあ」, 第41巻第4号 (2002) p. 269-275

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従来の NaZn_{13} 型希土類含有合金の製造方法では、異相を取り除くための長時間の熱処理工程が、 NaZn_{13} 型希土類含有合金やこれを用いた素子等の生産性の低下、高コスト化の要因となっていた。

そこで本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、長時間の熱処理工程を必要とすることなく効率良く NaZn_{13} 型希土類含有合金を製造することが可能な技術、および該技術により得られる NaZn_{13} 型希土類含有合金、並びに該 NaZn_{13} 型希土類含有合金を用いて得られる磁歪素子および磁気冷凍作業物質を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記課題を解決するべく検討を行った結果、以下の希土類含有合金の製造方法、希土類含有合金、並びに磁歪素子、磁気冷凍作業物質を発明するに至った。

【0008】

本発明の第1の希土類含有合金の製造方法は、一般式 $\text{R}(\text{T}_{1-x}\text{A}_x)_{13-y}$ （但し、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd、Luから選択される少なくとも1種、TはFe、Co、Ni、Mn、Pt、Pdから選択される少なくとも1種、AはAl、As、Si、Ga

、Ge、Mn、Sn、Sbから選択される少なくとも1種、 $0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 $-1 \leq y \leq 1$)で表される希土類含有合金の製造方法において、合金原料を $1200 \sim 1800^{\circ}\text{C}$ の温度で溶解する溶解工程と、該工程により得られた溶湯を急冷凝固し、希土類含有合金を生成する凝固工程とを有すると共に、前記凝固工程における冷却速度を、少なくとも溶湯の温度から 900°C までの範囲内では $10^2 \sim 10^4^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ とすることを特徴とする。

この本発明の第1の希土類含有合金の製造方法においては、前記溶解工程において、合金原料を $0.1 \sim 0.2 \text{ MPa}$ の圧力の不活性ガス雰囲気中で溶解することが好ましい。

また、前記凝固工程において、ストリップキャスト法、新遠心鑄造法、遠心鑄造法のうちいずれかの方法により、溶湯を急冷凝固することが好ましい。前記凝固工程において、ストリップキャスト法により溶湯を急冷凝固する場合には、該工程後に得られる薄片の厚さを $0.1 \sim 2.0 \text{ mm}$ とすることが好ましい。

【0009】

本発明の第2の希土類含有合金の製造方法は、上記第1の希土類含有合金の製造方法の前記溶解工程と前記凝固工程に加えて、前記凝固工程により得られた希土類含有合金を、 $900 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ の温度で熱処理し、 NaZn_{13} 相を生成させる熱処理工程をさらに有することを特徴とする。

この本発明の第2の希土類含有合金の製造方法によれば、前記熱処理工程における熱処理時間を1分～200時間と短時間としても、 NaZn_{13} 相を生成させることができる。

【0010】

上記第1の希土類含有合金の製造方法によって、 NaZn_{13} 型希土類含有合金の製造に用いて好適な希土類含有合金（すなわち NaZn_{13} 型希土類含有合金の前駆体）が製造され、上記第2の希土類含有合金の製造方法によって、 NaZn_{13} 型希土類含有合金が製造される。

【0011】

また、上記の本発明の希土類含有合金の製造方法によって、本発明の希土類含有合金が提供される。

本発明の第1の希土類含有合金は、上記の本発明の第1の希土類含有合金の製造方法により製造される NaZn_{13} 型希土類含有合金の前駆体であり、一般式 $\text{R}(\text{T}_{1-x}\text{A}_x)_{13-y}$ (但し、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd、Luから選択される少なくとも1種、TはFe、Co、Ni、Mn、Pt、Pdから選択される少なくとも1種、AはAl、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn、Sbから選択される少なくとも1種、 $0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 $-1 \leq y \leq 1$) で表される希土類含有合金において、希土類金属Rの含有量が相対的に多いR-rich相と、希土類金属Rの含有量が相対的に少ないR-poor相とが、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ の間隔で分散していることを特徴とするものである。

【0012】

なお、本明細書において、R-rich相、R-poor相の間隔や、各相の大きさは、合金の走査電子顕微鏡による反射電子像を観察することによって評価されるものとする。

反射電子像では平均原子量が高い程白色に、平均原子量が小さい程黒色に結像される。すなわち、R-rich相は白色に、これと比べて希土類含有量が少ないR-poor相は灰色に結像される。したがって、適当な倍率で合金の反射電子像を長方形の画像に撮影し、それを画像処理ソフトウェアで白と黒に2値化する。次いで、その画像上に中心を通る垂直および水平の線分と、2本の対角線の計4本の線分を描く。そして、白色部分について、各々の線分に沿った長さを求め平均する。これをR-rich相の大きさ(R-poor相の間隔)とする。同様に、黒色部分についても、各々の線分に沿った長さを求め平均する。この値をR-poor相の大きさ(R-rich相の間隔)とする。

【0013】

本発明の第2の希土類含有合金は、上記の本発明の第2の希土類含有合金の製造方法により製造される NaZn_{13} 型希土類含有合金であり、一般式 $\text{R}(\text{T}_{1-x}\text{A}_x)_{13-y}$ (但し、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd、Luから選択される少なくとも1種、TはFe、Co、Ni、Mn、Pt、Pdから選択される少なくとも1種、AはAl、A

s、Si、Ga、Ge、Mn、Sn、Sbから選択される少なくとも1種、 $0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 $-1 \leq y \leq 1$)で表される希土類含有合金において、 NaZn_{13} 相の存在比率が90vol%以上であることを特徴とするものである。

【0014】

さらに、上記の本発明の第2の希土類含有合金を用いることにより、本発明の磁歪素子および磁気冷凍作業物質が提供される。

本発明の磁歪素子および磁気冷凍作業物質は、いずれも上記の本発明の第2の希土類含有合金 (NaZn_{13} 型希土類含有合金)を用いて製造されたことを特徴とするものである。

【0015】

【発明の実施の形態】

[第1の希土類含有合金の製造方法]

本発明の第1の希土類含有合金の製造方法は、一般式 $\text{R}(\text{T}_{1-x}\text{A}_x)_{13-y}$ (但し、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd、Luから選択される少なくとも1種の希土類金属、TはFe、Co、Ni、Mn、Pt、Pdから選択される少なくとも1種の遷移金属、AはAl、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn、Sbから選択される少なくとも1種の元素、 $0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 $-1 \leq y \leq 1$)で表される NaZn_{13} 型希土類含有合金の前駆体を製造する方法である。

該製造方法は、(1)合金原料を溶解する溶解工程と、(2)該工程により得られた溶湯を凝固し、希土類含有合金を生成する凝固工程とから概略構成され、凝固工程において、「急冷凝固法」を採用する点が特徴的なものとなっている。

以下、各工程について詳述する。

【0016】

(溶解工程)

溶解工程は、合金原料、すなわち希土類金属R、遷移金属Tおよび元素Aを各々含む原料を混合し、溶解する工程である。

【0017】

希土類金属Rを含む原料としては、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、T

b、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd、Luから選択される少なくとも1種を主成分とするものであれば特に限定されないが、希土類メタル（純度90質量%以上、残部はAl、Fe、Mo、W、C、O、Nなど不可避不純物）や、La、Ce等を主成分とするミッシュメタル（希土類金属成分90質量%以上、残部はAl、Fe、Mo、W、C、O、Nなど不可避不純物）などを用いることができる。

遷移金属Tを含む原料としては、Fe、Co、Ni、Mn、Pt、Pdから選択される少なくとも1種を主成分とするものであれば特に限定されないが、Fe、Co、Ni等の純メタル（純度99質量%以上）等を用いることができる。

元素Aを含む原料としては、Al、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn、Sbから選択される少なくとも1種を主成分とするものであれば特に限定されないが、金属シリコン（純度95質量%以上、残部はPb、As、Fe、Cu、Bi、Ni、C、O、Nなど不可避不純物）、Gaメタル、純Alなどを用いることができる。

【0018】

そして、これらの希土類金属R、遷移金属T、および元素Aを各々含む原料を、合金組成が一般式 $R(T_{1-x}A_x)_{13-y}$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 $-1 \leq y \leq 1$) となるように各々秤量した後、混合する。

例えば、La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃合金を製造する場合には、原料のLa、Fe、Siの組成比は、それぞれ16.8～17.3質量%、78.3～80.1質量%、4.8～5.0質量%の範囲とすることが好ましい。

【0019】

混合した合金原料の溶解は、1200～1800℃の温度で加熱することにより行われる。また、0.1MPa（大気圧）～0.2MPaの圧力の不活性ガス雰囲気中で行われることが好ましい。不活性ガスとしてはAr、He等が挙げられる。

なお、加熱温度が1200℃未満では、R-rich相、R-poor相以外の異相が生成される恐れがあり、1800℃超では、希土類金属の蒸発が著しく組成の制御が困難であるため、好ましくない。また、不活性ガス雰囲気中の圧力が0.1MPa未満では、希土類金属の蒸発が著しく組成の制御が困難であり、0

． 2 MPa 超では、溶湯にガスが混入しやすくなり、得られる合金が気孔の多いものとなるため、好ましくない。

【0020】

(凝固工程)

凝固工程は、先の溶解工程により得られた溶湯を急冷凝固し、希土類含有合金を生成する工程である。急冷凝固法としては、ストリップキャスト法、回転ディスクからなるタンディッシュを用いる新遠心鑄造法、遠心鑄造法等が挙げられる。

【0021】

本発明では、凝固工程における冷却速度を、少なくとも溶湯の温度から 900℃までの範囲内では $10^2 \sim 10^4$ ℃/秒、好ましくは $5 \times 10^2 \sim 3 \times 10^3$ ℃/秒とする。

本発明者はこのように冷却速度を規定することによって、結晶相を有する微細かつ均一な合金組織が得られることを見出した。具体的には希土類金属 R の含有量が相対的に多い R-rich 相と、希土類金属 R の含有量が相対的に少ない R-poor 相とからなると共に、各相の大きさが微細でかつこれらが $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ の微細な間隔で分散した希土類含有合金が得られることを見出した。

そして、この希土類含有合金を用いれば、200 時間以内の短時間の熱処理を施すだけで、R-rich 相と R-poor 相とが消失して NaZn_{13} 相が生成され、 NaZn_{13} 型希土類含有合金を効率良く製造できることを見出した。これは NaZn_{13} 相生成のための原子の拡散反応が効率良く進行し、 NaZn_{13} 相生成が従来に比較して早く完結するためである。

【0022】

なお、溶湯の温度から 900℃までの範囲内の冷却速度が 10^2 ℃/秒未満では、R-rich 相と R-poor 相とからなる合金組織が得られるものの、これらの大きさや間隔が大きくなり、熱処理を施しても均一な NaZn_{13} 相を得ることが困難となる。また、同温度範囲における冷却速度が 10^4 ℃/秒超では、遷移金属 T を含む非晶質相を有する合金組織となり、粉碎性および加工性が著しく低下するため、好ましくない。

【0023】

(製造装置)

以下、図1に基づいて、急冷凝固法としてストリップキャスト法を採用する場合を取り上げて、本発明の第1の希土類含有合金の製造方法に用いて好適な製造装置の一例について簡単に説明する。

【0024】

図1に示す装置は、坩堝1、タンディッシュ2、冷却ロール3、および回収容器4により構成されている。

この装置では、合金原料が坩堝1内で溶解され、溶湯5が生成される。

生成された溶湯5は、タンディッシュ2を経由して、所定の方向（図面では反時計回り方向）に回転する円柱状の冷却ロール3上に注湯される。冷却ロール3は水冷等によって冷却された銅ロール等からなり、該ロールに接触した溶湯5は900℃以下まで急冷凝固され、合金が生成される。溶湯5の冷却速度は、冷却ロール3の周速度や冷却ロール3上への注湯量等によって制御され得る。

生成された合金は、冷却ロール3から剥離し薄片6となって、回収容器4に回収される。本発明では、冷却ロール3上への注湯量等を制御するなどして、生成される薄片6の厚さを0.1～2.0mmとすることが好ましい。合金薄片6の厚さにかかる範囲とすることにより、R-rich相とR-poor相とからなると共に、各相の大きさが微細でかつこれらが微細な間隔で分散し、しかも粉碎性が良好な希土類含有合金を得ることができる。

回収容器4に回収された薄片6は、同容器内で室温まで冷却してから取り出される。なお、回収容器4を断熱あるいは強制冷却することにより、回収容器4内における合金の冷却速度を制御することが好ましい。このように、冷却ロール3によって900℃以下まで冷却した後、室温まで冷却する際の冷却温度を制御することにより、合金組織の均一性をさらに向上することも可能である。

【0025】

[第2の希土類含有合金の製造方法]

本発明の第2の希土類含有合金の製造方法は、上記の第1の希土類含有合金の製造方法により得られる NaZn_{13} 型希土類含有合金の前駆体を用いて、Na

Zn₁₃型希土類含有合金を製造する方法である。

該製造方法は、(3) 上記の製造方法により得られるNaZn₁₃型希土類含有合金の前駆体を熱処理する熱処理工程を有することを特徴とするものである。同工程は、詳細には上記の製造方法により得られるNaZn₁₃型希土類含有合金の前駆体を、900～1200℃の温度で熱処理し、NaZn₁₃相を生成させる工程である。熱処理は減圧あるいは真空雰囲気中で行われることが好ましい。

【0026】

本発明者は、900～1200℃の温度で熱処理することにより、1分～200時間の短時間で、R-rich相、R-poor相が消失して、NaZn₁₃相が生成され、極めて効率良くNaZn₁₃型希土類含有合金を製造できることを見出した。また、本発明によれば、NaZn₁₃相の存在比率が90vol%以上のNaZn₁₃型希土類含有合金が製造されることを見出した。

合金中のNaZn₁₃相およびNaZn₁₃相以外の相の体積比は、粉末X線回折測定で結晶相を同定した後、走査電子顕微鏡による反射電子像を観察し、NaZn₁₃相と、該相と異なるコントラストの領域との面積比を算出し、これから体積比を算出することにより求められる。

なお、熱処理温度が900℃未満では、200時間以上熱処理を行っても、均一なNaZn₁₃相が得られず、1200℃超ではNaZn₁₃相が分離して異相が生成される恐れがあるため、好ましくない。

【0027】

以上詳述したように、本発明によれば、合金原料を溶解して得られる溶湯を所定の条件で急冷凝固する構成としたので、R-rich相とR-poor相とが微細にかつ均一に分散した合金組織を有し、NaZn₁₃型希土類含有合金の製造に用いて好適なNaZn₁₃型希土類含有合金の前駆体を提供することができる。そして、この前駆体を用いることにより、200時間以内の短時間の熱処理でNaZn₁₃型希土類含有合金を製造することが実現可能となった。

したがって、本発明によれば、NaZn₁₃型希土類含有合金やこれを用いた素子等の生産性を著しく向上し、製造コストを大幅に削減することができる。

また、 $R-rich$ 相と $R-poor$ 相とが微細にかつ均一に分散した前駆体は粉碎性にも優れる。それ故、この前駆体は、これを粉碎、成形、焼結して容易に所望の形状とすることができ、加工性にも優れる。そして、所望の形状の前駆体を用いることにより、所望の形状の $NaZn_{13}$ 型希土類含有合金を簡易に製造することができる。

また、本発明によれば、 $NaZn_{13}$ 相の存在比率が90vol%以上の高品質な $NaZn_{13}$ 型希土類含有合金を提供することができる。したがって、この $NaZn_{13}$ 型希土類含有合金を用いることにより、高性能な磁歪素子、磁気冷凍作業物質を提供することができる。

【0028】

【実施例】

次に、本発明に係る実施例および比較例について説明する。

(実施例)

希土類金属Rを含む原料としてLa金属、遷移金属Tを含む原料として電解鉄、元素Aを含む原料として金属Siを、合金組成が $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$ となるように各々秤量し、混合した。これを0.1MPaのAr雰囲気中で1600℃まで加熱し、溶解させた。

その後、図1に示したストリップキャスト鑄造装置を用い、横幅85mm、150g/sの注湯量で、周速度0.882m/sの水冷銅ロール上に溶湯を注湯して900℃まで急冷し、厚さ0.28mmの合金薄片を作製した。なお、1600～900℃における冷却速度は約 1×10^3 ℃/秒程度であった。

得られた合金薄片の断面の反射電子像を図2および図3に示す。なお、図3は、図2を拡大したものである。

これらの図に示すように、得られた薄片は、 $R-rich$ 相（白色部分）の大きさが5μm以下、 $R-poor$ 相（灰色部分）の大きさが10μm以下で、これらがおよそ1μmの間隔で均一に分布した、微細な合金組織を有するものであることが判明した。

次に、得られた合金薄片を、5Pa以下の真空雰囲気下1100℃で3時間熱処理した。その後、粉碎して粉末X線回折測定を行ったところ、希土類含有Na

Zn_{13} 構造に起因するピークが観測され、 NaZn_{13} 相が生成されていることが確認された。また、反射電子像による観察から NaZn_{13} 相の存在比率は 90 vol % 以上であることが判明した。

このように、本発明によれば、 R-rich 相と R-poor 相とが、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ の間隔で均一に分散した前駆体を得られ、これを用いることにより、1 分～200 時間の短時間の熱処理で、 NaZn_{13} 相を 90 vol % 以上含む NaZn_{13} 型希土類含有合金を製造できることが判明した。

【0029】

(比較例)

実施例と同様に溶湯を調製し、これを厚さ 20 mm の銅板を 30 mm の間隔で並べた鋳型中に流し込み、 50°C まで 3 時間かけて自然冷却させて、ブukkモールド法にて合金を作製した。

得られた合金の断面の反射電子像を図 4 に示す。

図 2 と図 4 とを比較すれば明らかなように、ブukkモールド法で得られた本例の合金は、急冷凝固法を採用した上記実施例の合金に比較して、はるかに合金組織が粗いものであった。また、この合金は、 R-rich 相、 R-poor 相、およびこれらのいずれにも属さない相の 3 相以上からなり、各相の大きさも $100 \mu\text{m}$ 以上であった。

この合金を 1100°C で 3 時間熱処理した後、粉碎して粉末 X 線回折測定を行ったところ、 NaZn_{13} 構造の他に、 $\alpha\text{-Fe}$ および異相と思われるピークが観測された。さらにこの合金について反射電子像から微細構造および生成相について観察したところ、合金は複数の相から構成されていることが判明し、異相はさらに 1100°C で 100 時間熱処理しても残存した。このことから、この合金から異相を取り除くためには、さらなる長時間の熱処理が必要であることが判明した。

【0030】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、長時間の熱処理工程を必要とすることなく効率良く NaZn_{13} 型希土類含有合金を製造することが可能な技術、およ

び該技術により得られる NaZn_{13} 型希土類含有合金、並びに該 NaZn_{13} 型希土類含有合金を用いて得られる磁歪素子および磁気冷凍作業物質を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、本発明の第 1 の希土類含有合金の製造方法に用いて好適な製造装置の一例を示す図である。

【図 2】 図 2 は、本発明に係る実施例において得られた希土類含有合金の反射電子像である。

【図 3】 図 3 は、本発明に係る実施例において得られた希土類含有合金の反射電子像である。

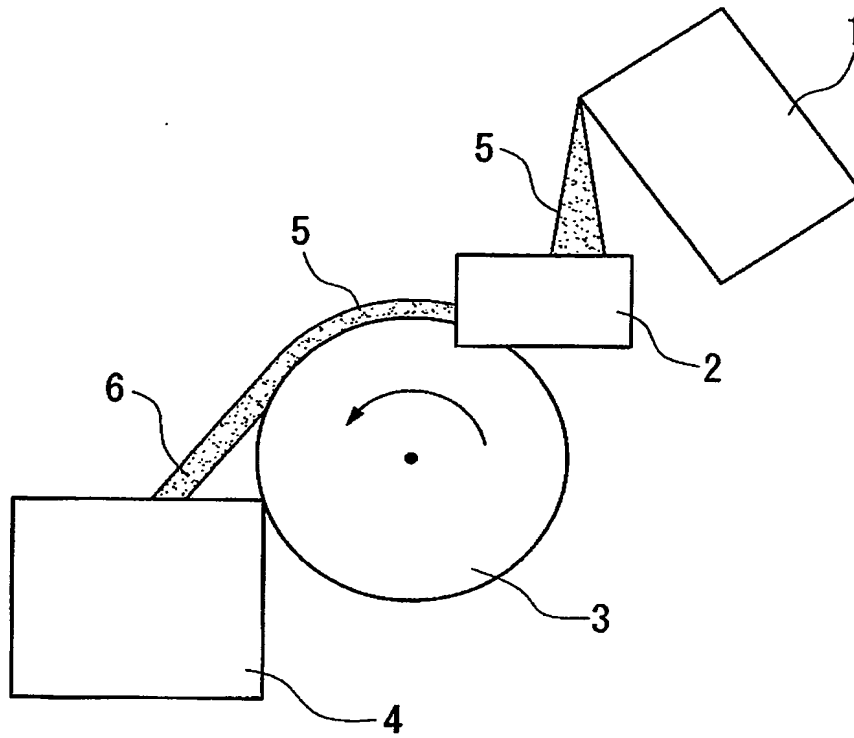
【図 4】 図 4 は、本発明に係る比較例において得られた希土類含有合金の反射電子像である。

【符号の説明】

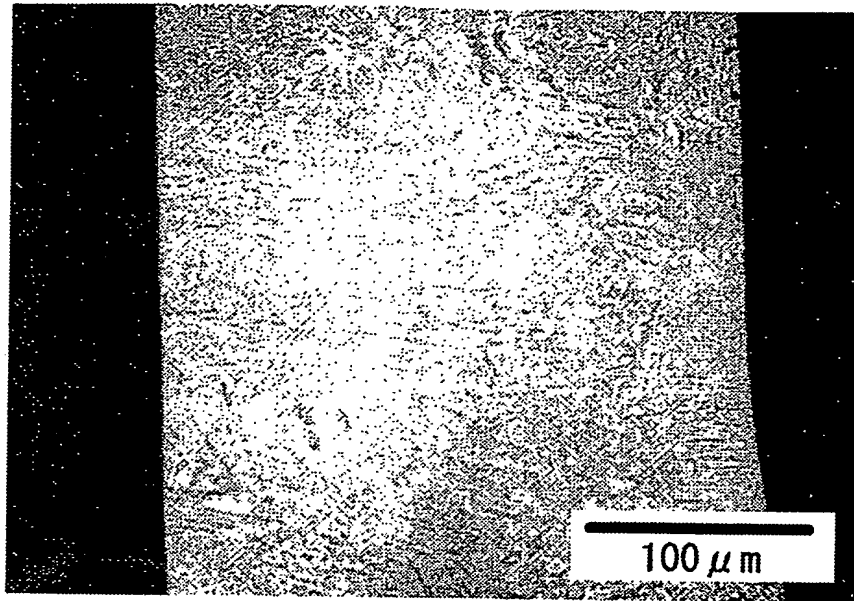
- 1 坩堝
- 2 タンディッシュ
- 3 冷却ロール
- 4 回収容器
- 5 溶湯
- 6 合金薄片

【書類名】 図面

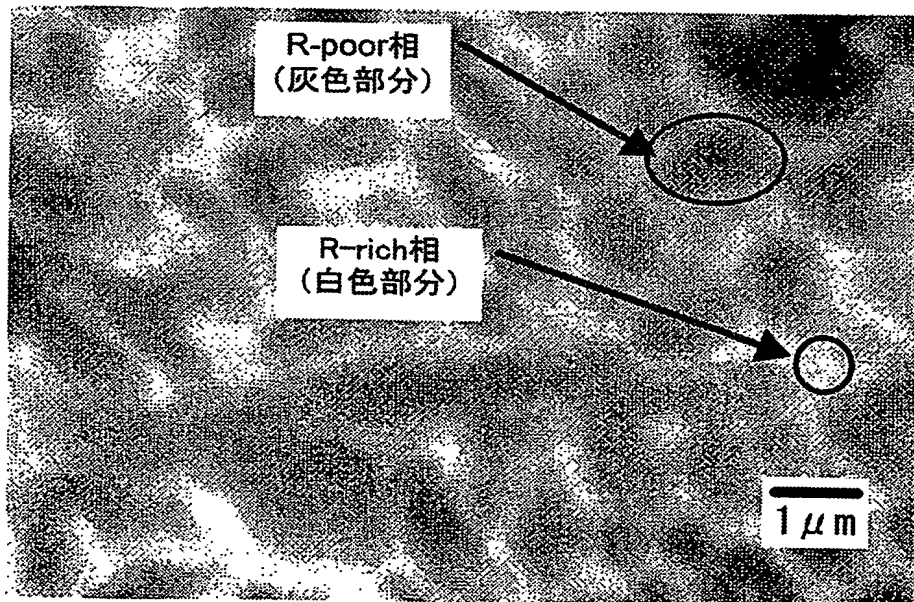
【図 1】



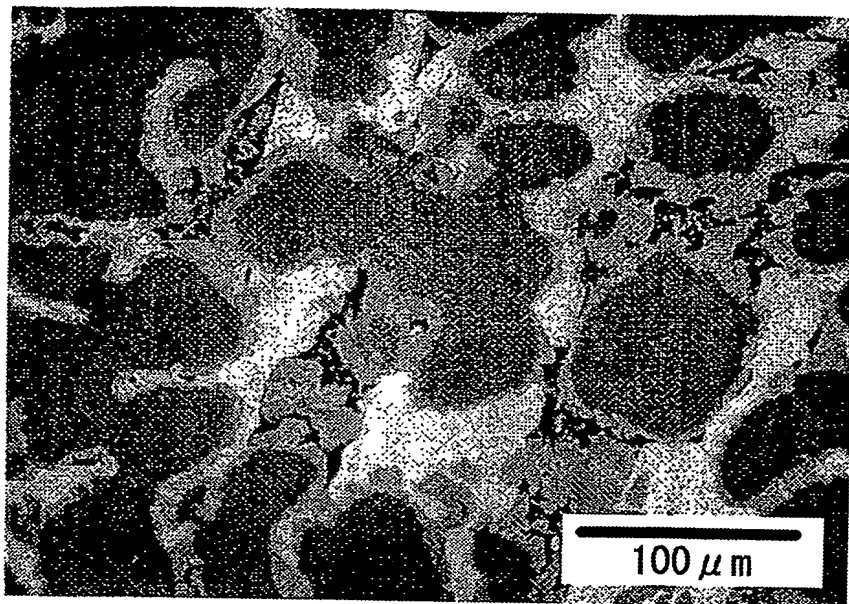
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 効率良く NaZn_{13} 型希土類含有合金を製造する技術を提供する。

【解決手段】 本発明は、一般式 $\text{R}(\text{T}_{1-x}\text{A}_x)_{13-y}$ (但し、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd、Luから選択される少なくとも1種、TはFe、Co、Ni、Mn、Pt、Pdから選択される少なくとも1種、AはAl、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn、Sbから選択される少なくとも1種、 $0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 $-1 \leq y \leq 1$) で表される希土類含有合金の製造方法であり、合金原料を $1200 \sim 1800^\circ\text{C}$ の温度で溶解する溶解工程と、該工程により得られた溶湯を急冷凝固し、希土類含有合金を生成する凝固工程とを有すると共に、前記凝固工程における冷却速度を、少なくとも溶湯の温度から 900°C までの範囲内では $10^2 \sim 10^4^\circ\text{C}/\text{秒}$ とすることを特徴とする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-311213
受付番号	50201612536
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成14年10月28日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門1丁目13番9号

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100064908

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

次頁有

認定・付加情報 (続き)

【氏名又は名称】 鈴木 三義
【選任した代理人】
【識別番号】 100107836
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 西 和哉
【選任した代理人】
【識別番号】 100108453
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 村山 靖彦

次頁無

特願 2002-311213

出願人履歴情報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名

昭和電工株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.